

Cn. US 5,952,518

- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click Display Selected.
- To print/save clean copies of selected records from browser click Print/Save Selected.
- To have records sent as hardcopy or via email, click Send Results.

<input checked="" type="checkbox"/> Select All	Format
<input type="checkbox"/> Clear Selections	Display Selected
	Free

1. 1/5/1 DIALOG(R)File 352:Derwent WPI (c) 2003 Thomson Derwent. All rights reserved.

012361295

WPI Acc No: 1999-167402/199914

XRAM Acc No: C99-048940

Efficiently removing saturated fatty acids from fatty acid compositions – by mixing feedstock with emulsifying agent, cooling and removing crystallized portion, yields a product resistant to crystallization at low temperatures

Patent Assignee: KAO CORP (KAOS)

Inventor: KASE M; SUGIURA M

Number of Countries: 024 Number of Patents: 010

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicant No	Kind	Date	Week
WO 9907812	A1	19990218	WO 98JP2230	A	19980521	199914 B
JP 11106782	A	19990420	JP 9876904	A	19980325	199926
US 5952518	A	19990914	US 9869756	A	19980430	199944
EP 1003824	A1	20000531	EP 98921748	A	19980521	200031
			WO 98JP2230	A	19980521	
BR 9811080	A	20000815	BR 9811080	A	19980521	200045
			WO 98JP2230	A	19980521	
CN 1272872	A	20001108	CN 98809708	A	19980521	200114
EP 1003824	B1	20030226	EP 98921748	A	19980521	200316
			WO 98JP2230	A	19980521	
JP 3384967	B2	20030310	JP 9876904	A	19980325	200325
DE 69811676	E	20030403	DE 611676	A	19980521	200330
			EP 98921748	A	19980521	
			WO 98JP2230	A	19980521	
JP 2003138289	A	20030514	JP 9876904	A	19980325	200340
			JP 2002232394	A	19980325	

Priority Applications (No Type Date): JP 97213097 A 19970807

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 9907812 A1 E 19 C11C-001/00

Designated States (National): BR CA CN SG

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC

NL PT SE

JP 11106782 A 4 C11C-001/08

US 5952518 A C07C-051/43

EP 1003824 A1 E C11C-001/00 Based on patent WO 9907812

Designated States (Regional): DE DK FI FR GB IT NL SE

BR 9811080 A C11C-001/00 Based on patent WO 9907812

CN 1272872 A C11C-001/00

EP 1003824 B1 E C11C-001/00 Based on patent WO 9907812

Designated States (Regional): DE DK FI FR GB IT NL SE

JP 3384967 B2 4 C11C-001/08 Previous Publ. patent JP 11106782

DE 69811676 E C11C-001/00 Based on patent EP 1003824

Based on patent WO 9907812

JP 2003138289 A 5 C11B-007/00 Div ex application JP 9876904

Abstract (Basic): WO 9907812 A

NOVELTY – Saturated fatty acids are efficiently removed from a mixture comprising fatty acids by mixing with emulsifying agent, cooling mixture to cause crystals to form and removing crystallized portion by dry fractionation.

DETAILED DESCRIPTION – An INDEPENDENT CLAIM is also included for a

process for producing fatty acid esters.

USE - Fatty acids are widely used as intermediates for food and industrial products. The reduced fatty acid level mixture is useful for producing fatty acid esters resistant to crystallization at low temperatures.

ADVANTAGE - Esters produced from the fatty acids containing reduced levels of saturated fatty acids have excellent low temperature resistance to crystallization or solidification.

Dwg. 0/0

Title Terms: EFFICIENCY; REMOVE; SATURATE; FATTY; ACID; FATTY; ACID;
COMPOSITION; MIX; FEEDSTOCK; EMULSION; AGENT; COOLING; REMOVE; CRYSTAL;
PORTION; YIELD; PRODUCT; RESISTANCE; CRYSTAL; LOW; TEMPERATURE

Derwent Class: D13; D23; E13; E17

International Patent Class (Main): C07C-051/43; C11B-007/00; C11C-001/00;
C11C-001/08

International Patent Class (Additional): B01D-009/02; B01F-017/42; C07C-067/52
; C07C-069/30; C11C-003/00; C11C-003/08

File Segment: CPI

Derwent WPI (Dialog® File 352); (c) 2003 Thomson Derwent. All rights reserved.

<input checked="" type="checkbox"/> Select All	<input type="checkbox"/> Clear Selections	<input type="button" value="Print/Save Selected"/>	<input type="button" value="Send Results"/>	<input type="button" value="Display Selected"/>	Format
					<input type="button" value="Free"/>

© 2003 The Dialog Corporation

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-106782

(43)公開日 平成11年(1999)4月20日

(51)Int.Cl.^a
C 11 C 1/08
C 07 C 67/52
69/30
C 11 C 3/08

識別記号

F I
C 11 C 1/08
C 07 C 67/52
69/30
C 11 C 3/08

審査請求 未請求 請求項の数6 O.L (全4頁)

(21)出願番号 特願平10-76904

(22)出願日 平成10年(1998)3月25日

(31)優先権主張番号 特願平9-213097

(32)優先日 平9(1997)8月7日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 杉浦 将勝

茨城県鹿島郡神栖町東深芝20 花王株式会
社研究所内

(72)発明者 加瀬 実

茨城県鹿島郡神栖町東深芝20 花王株式会
社研究所内

(74)代理人 弁理士 古谷 駿 (外3名)

(54)【発明の名称】 脂肪酸類からの飽和脂肪酸の低減方法

(57)【要約】

【課題】 脂肪酸類から飽和脂肪酸を効率良く除去する
方法を提供する。

【解決手段】 自然分別法において、原料脂肪酸類に乳
化剤を添加混合して、冷却し結晶部を除去することによ
り飽和脂肪酸を低減させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 自然分別法において、原料脂肪酸類に乳化剤を添加混合して、冷却し結晶部を除去することを特徴とする飽和脂肪酸の低減方法。

【請求項2】 原料脂肪酸類中のステアリン酸の量が10重量%以下である請求項1記載の飽和脂肪酸の低減方法。

【請求項3】 冷却時に結晶を球状に成長させる請求項1又は2記載の飽和脂肪酸の低減方法。

【請求項4】 乳化剤がポリグリセリン脂肪酸エステルである請求項1～3の何れか1項記載の飽和脂肪酸の低減方法。

【請求項5】 請求項1～4の何れか1項記載の方法により飽和脂肪酸の低減された脂肪酸類とグリセリンからエステルを合成することを特徴とするエステルの製造方法。

【請求項6】 エステルがジグリセリドである請求項5記載のエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、脂肪酸類から飽和脂肪酸を効率良く除去する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 脂肪酸類は、モノグリセリドやジグリセリド等の食品の中間原料やその他各種の工業製品の添加剤、中間原料として広く利用されている。かかる脂肪酸類は、一般に、菜種油、大豆油等の植物油や牛脂等の動物油を高圧下で加水分解することにより製造されている。

ところが、単に上記の如き方法により製造された脂肪酸類は、原料である油脂に由来して、原料油脂の脂肪酸組成に基づく飽和脂肪酸を含むものであり、この飽和脂肪酸がモノグリセリドやジグリセリド等の最終製品にした場合に悪影響を与えることが判明した。例えば、上記のような飽和脂肪酸を含む脂肪酸を原料としてジグリセリドを調製した場合、ジグリセリドは室温で半固体状であり、更に寒冷地において、あるいは冬期には完全に結晶化（固化）し流動性がなくなり、外観上の問題や、容器から容易に取り出せないなどの問題が生じる。工業的に大量生産されている脂肪酸のうち、最も融点の低いものはオレイン酸であるが、これをジグリセリドの原料としても、最終製品の融点は約20℃となり、上記の問題を解決することはできない。

【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、分解原料を選定し脂肪酸類から飽和脂肪酸類を効率良く除去する方法について検討した結果、自然分別法を用い、原料脂肪酸類に乳化剤（結晶調整剤）を添加混合して、冷却し結晶部を除去する方法が極めて有効であり、このようにして得られた脂肪酸を原料とするエステルは低温耐性に

優れていることを見出し、本発明に至ったものである。即ち本発明は、自然分別法において、原料脂肪酸類に乳化剤を添加混合して、冷却し結晶部を除去することを特徴とする飽和脂肪酸の低減方法、並びに上記方法により飽和脂肪酸の低減された脂肪酸類とグリセリンとからエステルを合成することを特徴とするエステルの製造方法である。本発明の方法は、原料脂肪酸類中の脂肪酸の量が50重量%以上、好ましくは85重量%以上であるような場合に特に有効であり、部分グリセリドが存在していてもよい。更に原料脂肪酸類中のステアリン酸の量が10重量%以下、好ましくは5重量%以下であるような、菜種油、大豆油等の植物油由来の脂肪酸から飽和脂肪酸を低減する場合に特に有効である。牛脂の脂肪酸はステアリン酸が25重量%もあり、濾過速度の向上効果が小さい。本発明の方法によれば、原料脂肪酸類の曇り点を5℃以上低下させることができが可能となる。脂肪酸は各種エステルの原料に使用されるが、最終製品となるエステルの融点は、脂肪酸組成の調整が必要となる。脂肪酸の分別は、収率の向上のため、溶剤分別法、湿潤剤分別法が採用され、濾過速度の低下等の問題により、自然分別法は採用されていなかった。因みに、従来より、植物油よりサラダ油を製造する目的等で、油脂を分別（脱ロウ）することは広く行われており、自然分別法（無溶剤法）、溶剤分別法、湿潤剤分別法等が知られ、この内、コスト等の点から自然分別法が多用されている。また、自然分別法において、各種乳化剤を添加して、濾過速度を向上させることも公知である（特開平1-289897号公報、特開平3-31397号公報、特開平6-181686号公報）。しかしながら、これらの技術はあくまでも油脂を対象とし、若干濾過速度と収率を向上させるだけで、油脂由来のワックス除去とトリグリセリドの組成を調整しているに過ぎない。

【0004】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の脂肪酸類からの飽和脂肪酸の低減方法について説明する。本発明において、原料となる脂肪酸類は、菜種油、大豆油等の植物油や牛脂等の動物油を水蒸気分解法で加水分解することや、リバーゼを触媒として加水分解することにより製造される。この場合、元々、パルミチン酸やステアリン酸等の飽和脂肪酸含量の少ない、菜種油、大豆油等の植物油由来の脂肪酸を用いることが好ましい。本発明の方法は、溶剤を使用しない自然分別法を対象とする。溶剤や湿潤剤水溶液を使用すると分離効率は向上するが、設備投資、溶剤や水溶液の回収等のランニングコストが増してしまう。

【0005】 また、本発明で使用する乳化剤としては、多価アルコール脂肪酸エ斯特ルが好ましく、食品添加物であるショ糖脂肪酸エ斯特ル、ソルビタン脂肪酸エ斯特ル、プロピレングリコール脂肪酸エ斯特ル、有機酸モノグリセリド、グリセリン脂肪酸エ斯特ル、ポリグリセリ

ン脂肪酸エステル等が挙げられ、特にポリグリセリン脂肪酸エステルが効果の点で好ましく使用される。これらは2種以上組み合わせて使用してもよい。特にデカグリセリンのエステル化度が80%以上のものが好ましい。また、乳化剤はHLB 7以下、特に4以下の親油性のものが好ましい。また、乳化剤は、脂肪酸類と乳化剤を混合後、冷却した場合、析出する結晶が球状となり、更に平均粒子径が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上、特に $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上となるものが好ましい。乳化剤を添加しない場合、微細結晶がマトリックス化し、目詰まりしてしまい濾過できなくなることがあるが、乳化剤の添加により結晶を大きく、更に球状にすれば、空間率が上昇し、十分な濾過速度が得られる。乳化剤の添加量は原料脂肪酸類に対して0.001～1重量%、特に0.05～0.3重量%程度が好ましい。

【0006】本発明では、上記の如く、原料脂肪酸類に乳化剤を添加混合して、冷却し結晶部を除去することにより、原料脂肪酸類から飽和脂肪酸を低減することが可能である。乳化剤は、脂肪酸類に完全に溶解できるように、30℃以上で混合溶解することが好ましい。この場合の冷却時間、冷却温度は限定されず、原料脂肪酸類の組成により選択すればよい。原料の量、冷却能力などによって異なるが、例えば、大豆脂肪酸の場合、0℃まで、3～30時間、好ましくは15～25時間程度必要である。冷却は、回分式処理でも連続式でもよい。また、結晶分離法としては、濾過方式、遠心分離方式、沈降分離方式などが適用でき、回分式処理でも連続式でもよい。

【0007】このようにして得られた飽和脂肪酸の低減された脂肪酸類とグリセリンとを原料とし、公知の方法でエステル合成することにより、低温でも結晶の析出しない低温耐性等に優れたエステルを製造することができる。本発明はエステルがジグリセリドである場合に特に有効である。ジグリセリドを得る方法としては、アルカリ触媒等を用いた化学的反応でも行うことができるが、固定化もしくは菌体内1,3位選択的リバーゼの存在下、溶剤を用いない系で反応により生成する水を減圧脱水しながら反応を行わせる、特開平1-71495号公報記載の方法が、条件的に温和で且つ反応系の汚染が少ない

ので特に望ましい。尚、乳化剤を用いて飽和脂肪酸を低減した脂肪酸類やこれを用いたエステル化物中には、若干量の乳化剤が溶解しており、微量分析すれば使用した乳化剤を特定することも可能である。

【0008】

【実施例】

実施例1～8、比較例1～4

【原料脂肪酸の調製】菜種油、大豆油を常法により、加水分解し、原料脂肪酸を調製した。使用した菜種油、大豆油の脂肪酸組成を表1に示す。

【0009】

【表1】

	脂肪酸組成(重量%)				
	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
菜種油	4.2	2.1	62	22	7
大豆油	10.4	4.3	25	51	8

【0010】得られた脂肪酸500gを50℃に加熱し、表2に示す乳化剤0.5gを加え、80℃で15分加熱した。次いで、5℃/hの速度で50rpmで攪拌しつつ冷却し、菜種油脂肪酸の場合は5℃、大豆油脂肪酸の場合は0℃で、3時間、50rpmで攪拌保持した。次いで、直徑25cmの濾紙で、最大60分吸引濾過して、濾過速度、濾液収率、濾液組成を調べた。また、濾過後の脂肪酸の曇り点を調べた。これらの結果を表2に示す。尚、菜種脂肪酸の曇り点は10℃、大豆脂肪酸の曇り点は19℃である。また、脂肪酸を大豆油に変え、乳化剤としてポリグリセリン脂肪酸エステル(THL3、阪本薬品製)を使用し、冷却保持温度を-5℃とする以外は上記と同様に処理して、濾過し、濾液を加水分解して得た大豆油脂肪酸の収率、曇り点を比較例4として表2に示す。また、冷却保持後の結晶状態(結晶の形状)を顕微鏡で観察し、その映像を写真撮影し、結晶の粒度分布算出可能なものは体積基準の平均粒子径を求めた。結果を表3に示す。

【0011】

【表2】

	原料	添加物	濾過時間	濾液組成		収率	疊り点
				C16:0	C18:0		
実施例 1	菜種	ソルビタン脂肪酸エステル、B150、理研ビタミン製	4分	3.4	1.3	88	-2℃
実施例 2	菜種	ショ糖脂肪酸エステル、S3770、三菱化成製	6分	3.4	1.4	87	-2℃
実施例 3	菜種	脂肪酸モノグリセリド、T95、花王製	5分	3.3	1.4	86	-2℃
実施例 4	菜種	ポリグリセリン脂肪酸エステル、サンソフトQ-1810S、太陽化学製	2分	3.1	1.1	90	-4℃
実施例 5	菜種	ポリグリセリン脂肪酸エステル、THL3、阪本薬品製	2分	2.9	1.0	91	-5℃
実施例 6	大豆	ソルビタン脂肪酸エステル、S10(F)、花王製	12分	3.0	1.2	65	-5℃
実施例 7	大豆	ポリグリセリン脂肪酸エステル、THL3、阪本薬品製	10分	2.7	1.0	70	-8℃
実施例 8	大豆	ポリグリセリン脂肪酸エステル、サンソフトQ-1810S、太陽化学製	10分	2.5	0.8	70	-9℃
比較例 1	菜種	無添加	60分	3.9	1.7	55	+6℃
比較例 2	菜種	トリステアリン酸エステル、和光純薬製	60分	4.0	1.7	50	+7℃
比較例 3	大豆	無添加	60分	6.5	3.2	45	+16℃
比較例 4	大豆	ポリグリセリン脂肪酸エステル、THL3、阪本薬品製	60分	8.5	3.8	93	+18℃

20

【0012】

【表3】

	結晶の形状	粒子径
実施例 1	球状結晶	65 μm
実施例 2	針状結晶と微細結晶	
実施例 3	針状結晶と微細結晶	
実施例 4	球状結晶	130 μm
実施例 5	球状結晶	120 μm
実施例 6	針状結晶と一部微細結晶	
実施例 7	球状結晶	350 μm
実施例 8	球状結晶	280 μm
比較例 1	微細結晶	
比較例 2	微細結晶	
比較例 3	微細結晶	
比較例 4	微細結晶	

【0013】実施例9～12、比較例5～7

実施例4、5、7、8、比較例1、2、3により得られた各々の脂肪酸300 gと、グリセリン50 gと固定化リバーゼ(LIPOZYME IM、ノボ社製)30 gとを、40℃、減圧下にて10時間反応を行った。その後、反応液を分子蒸留処理し、得られたジグリセリドをガラス容器に入れ、5℃で保存し、低温耐性を評価した。

【0014】評価は、5℃で1日保存後、結晶化しなかったものを○、5℃で1日保存後、結晶化・固化したもの(流動性がなく、容器から取り出せないもの)を×とする2段階評価を行った。その結果、実施例4、5、7、8の脂肪酸を用いた実施例9～12で得られたジグリセリドの場合は何れも評価○であったのに対し、比較例1、2、3の脂肪酸を用いた比較例5～7で得られたジグリセリドの場合は何れも評価×であった。

【0015】比較例8

牛脂を常法により分解して得られた脂肪酸から溶剤分別により飽和脂肪酸を除去した。得られたオレイン酸とグリセリンから、上記実施例と同様にジグリセリドを調製し、低温耐性を評価したところ、評価は×であった。

40